

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 103-46

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 103-66

C 07 C 103-737



C 07 C 103-52

A 01 N 5-00

A 01 N 9-20

DT 25 15 113 A1

11

Offenlegungsschrift 25 15 113

21

Aktenzeichen:

P 25 15 113.7

22

Anmeldetag:

7. 4. 75

43

Offenlegungstag:

23. 10. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

9. 4. 74 Schweiz 4998-74

7. 3. 75 Schweiz 2906-75

54

Bezeichnung:

Mikrobizide und wachstumsregulierende Mittel

71

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

74

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Hubele, Adolf, Dr., Magden (Schweiz)

DT 25 15 113 A1

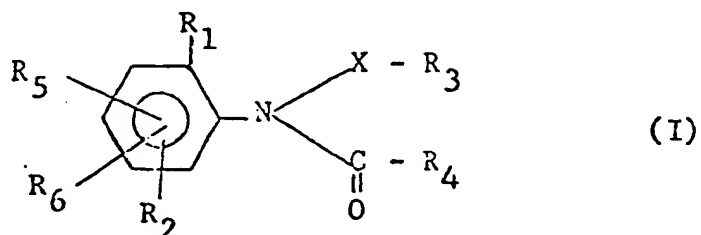
5-936C / 1+2 / =

Deutschland

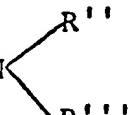
Dr. F. Zornstein sen. - Dr. E. Asemann
Dr. R. Kech - Herrgott - Dr. H. B. Schulzbauer
Herrgott - Herrgott - Dr. Zornstein jun.
Pfaffenwäldle
8 München 2, Bräuhausstraße 4

Mikrobizide und wachstumsregulierende Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I



worin

- R_1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,
 R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen.
 R_5 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen
 R_6 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl
 von C-Atomen der Substituenten R_1, R_2, R_5 und R_6
 im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,
 X $-CH_2-$ oder $-CH-$,
 R_3 $-COOR'$ oder $-CON$  darstellen, wobei

R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff,
Methyl oder Aethyl bedeuten und

509843 / 0963

R_4 ein gegebenenfalls durch Cyano (-CN) oder Rhodano (-SCN) substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, C_2-C_5 -Alkenyl oder C_3-C_7 -Cycloalkyl bedeuten.

ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, und die Verwendung dieser Wirkstoffe als Mikrobizide und als pflanzenwachstumsregulierende Mittel.

Unter Alkyl und als Alkyl-Teil einer Alkoxy-Gruppe sind je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Aethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder n-, iso-, sec- oder tert-Butyl sowie die Pentyl- oder Hexyl-Isomeren. Als Alkenylreste sollen z.B. Vinyl, Allyl, Methylallyl, Butenyl, Methylbutenyl und ihre Isomeren verstanden werden, während die Cycloalkylreste Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl umfassen. Als Halogen kommen Fluor, Chlor, Brom oder Jod in Frage.

In der Deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2'212'268 wird in allgemeiner Form angegeben, dass N-haloacylierte Anilino-alkancarbonsäureester selektive herbizide Wirkung besitzen. Es werden jedoch nur einige N-haloacetylierte 2,6-Di-alkylanilino-essigsäuren und ihre Ester namentlich genannt und als Herbizide belegt. Hinweise auf mikrobizide, insbesondere pflanzenfungizide Wirkung werden nicht gegeben.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Verbindungen mit der deutlich abweichenden Struktur der Formel I ein für die praktischen Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum zum Schutze von Kulturpflanzen aufweisen. Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüsse, Obstbäume, Zierpflanzen, vor allem aber Reben, Hopfen, Gurkengewächse (Gurken, Kürbis,

509843/0963

Melonen), Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten, sowie auch Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse.

Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) dieser und verwandter Nutzkulturen die auftretenden Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Die Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (z.B. Erysiphaceae); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze; Fungi imperfecti (z.B. Moniliales); dann aber besonders gegen die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium oder Plasmodiopsis. Ueberdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Bevorzugt als Mikrobizide sind Verbindungen der Formel I, bei denen R_1 Methyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{COOR}' \end{array}$ besitzt, während R_4 , R_5 , R_6 und R' die

angegebene Bedeutung haben. Diese sollen Verbindungsgruppe Ia genannt werden.

Unter diesen Verbindungen der Gruppe Ia sind solche auf Grund ihrer Wirkung hervorzuheben, bei denen R' Methyl bedeutet, R_4 für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 2 - 4 C-Atomen steht und R_5 und R_6 die angegebene Bedeutung haben, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1, R_2, R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 4 nicht übersteigt.

509843/0963

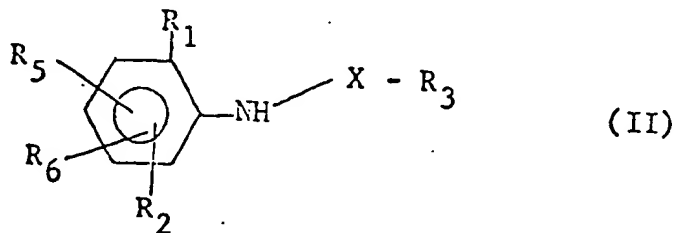
Eine andere wichtige Untergruppe von Verbindungen sind diejenigen der Formel I, worin R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen und die Substituenten R_5 und R_6 Wasserstoff bedeuten, während die Substituenten $R_1, R_3, R_4, X, R', R''$ und R''' die für Formel I gegebene Bedeutung haben.

Auf speziellen Einsatzgebieten, z.B. als Beizmittel oder gegen Bodenpilze, sind ferner solche Verbindungen der Formel I oder der Untergruppe Ia sehr vorteilhaft, bei denen R_4 eine Cyanomethyl- oder Rhodanomethyl-Gruppe bedeutet.

Eine weitere, zur Pflanzenregulation bevorzugte Verbindungsgruppe sind solche der Formel I, bei denen R_1 Methyl oder Aethyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $-CH_2-CO-N(R'')(R''')$ darstellt, während R_4, R_5, R_6, R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.

Unter Pflanzenregulation soll in erster Linie die retardierende Steuerung der natürlichen Pflanzenentwicklung verstanden werden, vornehmlich die wünschenswerte Reduktion der Pflanzengrösse, insbesondere der Wuchshöhe. Diese Wuchsreduktion wird an mono- und dicotylen Pflanzen, insbesondere an Gräsern, Getreidekulturen, Soja und Zierpflanzen beobachtet.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt erfindungsgemäss beispielsweise durch Acylierung einer Verbindung der Formel II

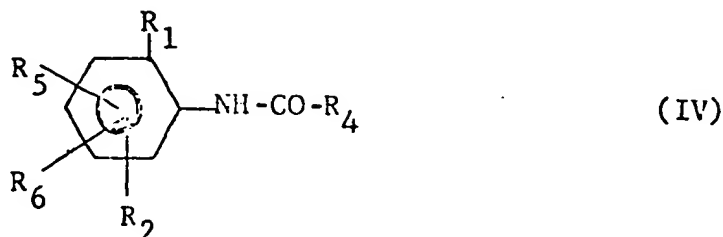


mit einer Carbonsäure der Formel III



oder ihrem Säurehalogenid, Säureanhydrid oder Ester, in Einzelfällen auch mit einem ihrer Säureamide (Umamidierung).

Nach einer anderen erfindungsgemässen Methode können die Verbindungen der Formel I auch aus den Acylaniliden der Formel IV



mit Butyl-Lithium oder Na-Hydrid in das entsprechende Alkalisalz überführt werden, welches dann mit einer Verbindung der Formel V



zum gewünschten Endprodukt führt, oder aus den Acylaniliden der Formel IV mit der Verbindung der Formel V in Gegenwart eines Alkalicarbonats (wie Na_2CO_3 oder K_2CO_3) als Protonenakzeptor, vorzugsweise unter Zusatz katalytischer Mengen Alkalijod (wie KJ) hergestellt werden.

In den Formeln II, III, IV und V haben R_1 bis R_6 und X die für Formel I angegebene Bedeutung, während "Hal" für ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, oder einen anderen leicht abspaltbaren Rest steht. Der Begriff "Säurehalogenid" steht vorzugsweise für das Säurechlorid oder Säurebromid.

Die Umsetzungen können in An- oder Abwesenheit von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Es kommen beispielsweise folgende in Frage: aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petroläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform; Äther und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; wasserfreie Essigsäure, Dimethylsulfoxid, Ketone wie Methyläthylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0° und 180° C, vorzugsweise zwischen 20° und 120°. In manchen Fällen ist die Verwendung von säurebindenden Mitteln bzw. Kondensationsmitteln vorteilhaft. Als solche kommen tertiäre Amine wie Trialkylamine (z.B. Triäthylamin), Pyridin und Pyridinbasen, oder anorganische Basen, wie die Oxide und Hydroxide, Hydrogencarbonate und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Natriumacetat in Betracht. Als säurebindendes Mittel kann ausserdem beim ersten Verfahren ein Ueberschuss des jeweiligen Anilinderivates der Formel II dienen.

Das von Verbindungen der Formel II ausgehende Herstellungsverfahren kann auch ohne säurebindende Mittel durchgeführt werden, wobei in einigen Fällen das Durchleiten von Stickstoff zur Vertreibung des gebildeten Halogenwasserstoffs angezeigt ist. In anderen Fällen ist ein Zusatz von Dimethylformamid als Reaktionskatalysator sehr vorteilhaft.

Einzelheiten zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II kann man den Methoden entnehmen, wie sie allgemein für die Herstellung von Anilino-alkansäureestern in folgenden Publikationsorganen angegeben werden:

J.Org. Chem. 30, 4101 (1965),
Tetrahedron 1967, 487,
Tetrahedron 1967, 493,

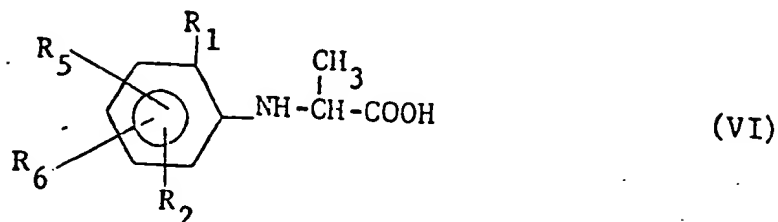
Die Verbindungen der Formel I mit der Bedeutung $X = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{*CH}- \end{array}$ besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (*) und können auf übliche Art in optische Antipoden gespalten werden. Hierbei besitzt die enantiomere D-Form die stärkere mikrobizide Wirkung.

Im Rahmen der Erfindung sind demgemäss diejenigen Verbindungen, ihre Mittel und ihre Verwendung bevorzugt, welche sich auf die D-Konfigurationen der Formel I beziehen. Diese D-Formen besitzen bei der Messung in Aethanol oder Aceton in der Regel einen negativen Drehungswinkel.

509843/0963

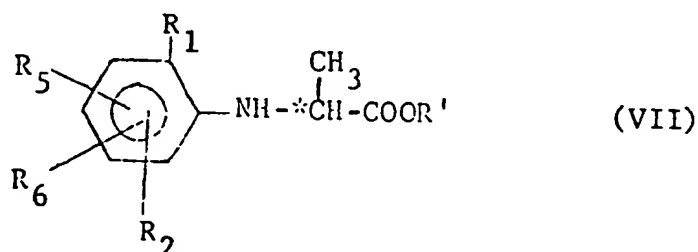
2515113

Zur Herstellung der reinen optischen D-Antipoden wird z.B. die racemische Verbindung der Formel VI



worin R_1, R_2, R_5 und R_6 die für Formel I genannte Bedeutung haben, hergestellt und dann in an sich bekannter Weise mit einer N-haltigen optisch aktiven Base zum entsprechenden Salz umgesetzt. Durch fraktionierte Kristallisation des Salzes und nachfolgende Freisetzung der mit dem optischen D-Antipoden angereicherten Säure der Formel VI und gegebenenfalls Wiederholung (auch mehrfache Wiederholung) der Salzbildung, Kristallisation und Freisetzung der α -Anilinopropionsäure der Formel VI gewinnt man stufenweise die reine D-Form. Aus dieser lässt sich dann, soweit erwünscht, auf übliche Art, z.B. in Gegenwart von HCl oder H_2SO_4 , mit Methanol oder Aethanol die optische D-Konfiguration des der Formel II zugrundeliegenden Esters herstellen, oder mit dem entsprechenden Amin der Formel $HN(R'')(R''')$ das der Formel II entsprechende Amid, vorzugsweise über das Säurehalogenid, herstellen. Als optisch aktive organische Base kommt z.B. α -Phenyläthylamin in Frage.

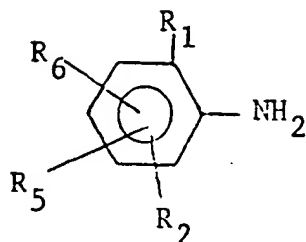
Anstelle der fraktionierten Kristallisation lässt sich die enantiomere D-Form der Formel VII



auch darstellen, wenn man die Aminogruppe im natürlich vorkommenden L-Alanin in Gegenwart von z.B. HCl oder HBr diazotiert und damit unter N_2 -Abspaltung und unter Retention der L-Konfiguration gegen Halogen austauscht, danach gegebenenfalls

509843/0963

mit Methanol oder Aethanol verestert und dann mit dem Anilin der Formel VIII



(VIII)

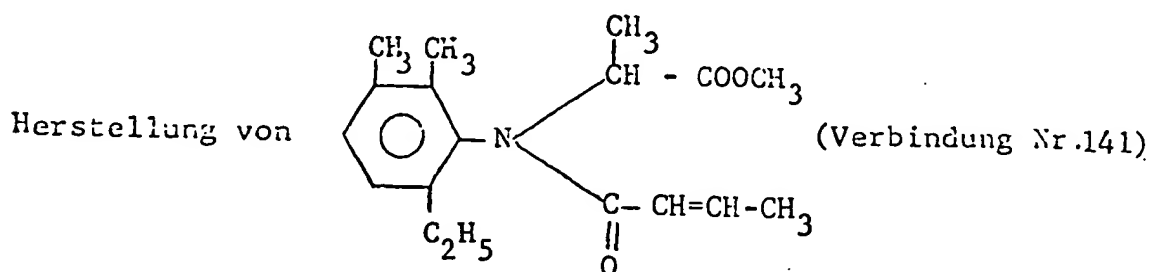
umsetzt, wobei überwiegend Inversion zu den D-Konfigurationen der Formel VII eintritt (J.Am.Chem. Soc. 76,6056). Sinngemäß lassen sich auch die Amide mit $R_3 = \text{CON}(R'')(R''')$ auf diese Art darstellen. Unabhängig von der genannten optischen Isomerie wird in der Regel eine Atropisomerie um die Phenyl—N < Achse in den Fällen beobachtet, wo der Phenylring mindestens in 2,6-Stellung und gleichzeitig unsymmetrisch zu dieser Achse (gegebenenfalls also auch durch die Anwesenheit zusätzlicher Substituenten) substituiert ist. Diese Erscheinung ist bedingt durch die sterische Hinderung der zusätzlich am N-Atom eingeführten Reste $-X-R_3$ und $-\text{CO}-R_4$.

Unabhängig von der genannten optischen Isomerie kann ferner im Falle $R_4 = \text{Alkenyl}$ eine cis/trans-Isomerie an der Doppelbindung auftreten.

Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomere durchgeführt wird, fällt normalerweise ein Produkt als Gemisch zweier optischer Isomere, zweier Atropisomere, zweier cis, trans-Isomere oder als Gemisch dieser möglichen Isomere an. Die grundsätzlich günstigere fungizide Wirkung der enantiomeren D-Form (im Vergleich zur D,L-Form oder zur L-Form) bleibt jedoch erhalten und wird nicht nennenswert durch die Atropisomerie oder die cis/trans-Isomerie beeinflusst.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Die Temperaturangaben beziehen sich auf Celsiusgrade. Sofern nicht anders vermerkt, ist bei der Nennung eines Wirkstoffs der Formel I, der in optisch aktiven Formen auftreten kann, stets das racemische Gemisch gemeint.

Beispiel 1



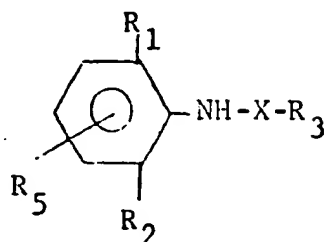
N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2,3-dimethyl-6-aethylanilin.

- a) 100 g 2,3-Dimethyl-6-aethylanilin, 223 g 2-Brompropionsäuremethylester und 84 g NaHCO_3 wurden 17 Std. bei 140° gerührt, dann gekühlt, mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wurde mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Aether abgedampft. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen 2-Brompropionsäuremethylesters wurde das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert; Sdp. $88-90^\circ \text{ C}/0,04 \text{ Torr}$.
- b) 17 g des gemäss a) erhaltenen Ester, 10,4 g Crotonsäurechlorid 2 ml Dimethylformamid und 150 ml abs. Toluol wurden eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt im Vakuum destilliert. Sdp. $128-129^\circ /0,03 \text{ Torr}$.

Wenn man die reine D-Form des α -(2,3-Dimethyl-6-aethylanilino)-propionsäuremethylesters mit Crotonsäure oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate acyliert, erhält man die D-Formen der beiden cis/trans-Isomeren (Verb. 141a und 141b).

2515113

Auf eine zu Beispiel 1a) analoge Art werden auch die übrigen Zwischenprodukte hergestellt, darunter z.B. die folgenden der Formel IIa: ($R_1=2$ -Stellung)



(IIa)

R_1	R_2	R_5	$-X-R_3$	Physikalische Konstante
CH_3	CH_3	H	$-CH(CH_3)-COOCH_3$	Sdp. $98^\circ/0.8$ Torr
CH_3	C_2H_5	H	" "	Sdp. $88-90^\circ/0.01$ Torr
CH_3	C_2H_5	5- CH_3	" "	Sdp. $96-99^\circ/0.03$ Torr
CH_3	CH_3	3- CH_3	" "	Sdp. $83^\circ/0.03$ Torr; $145^\circ/9$ Torr
CH_3	CH_3	4- CH_3	" "	Sdp. $88-90^\circ/0.04$ Torr
CH_3	C_2H_5	3- CH_3	" "	Sdp. $88-90^\circ/0.04$ Torr
CH_3	H	4- CH_3	" "	Sdp. $95-100^\circ/0.02$ Torr
CH_3	H	5- CH_3	" "	Sdp. $106-108^\circ/0.1$ Torr
CH_3	H	3- CH_3	" "	Sdp. $146^\circ/5$ Torr
$isoC_3H_7$	H	H	" "	Sdp. $110^\circ/0.2$ Torr
$isoC_3H_7$	$isoC_3H_7$	H	" "	Sdp. $105^\circ/0.5$ Torr
$t.C_4H_9$	H	H	" "	Sdp. $93^\circ/0.07$ Torr
CH_3	H	4-Cl	" "	Sdp. $125-127^\circ/0.07$ Torr
CH_3	Cl	H	" "	Sdp. $88-89^\circ/0.03$ Torr
CH_3	CH_3	4-Br	" "	Smp. $31,5-32,5^\circ$
CH_3	CH_3	3-Br	" "	Smp. $46-47,5^\circ$
F	H	H	" "	Sdp. $98^\circ/0.15$ Torr
Cl	H	H	" "	Sdp. $90-100^\circ/0.09$ Torr
Br	H	H	" "	Sdp. $110^\circ/0.01$ Torr

509843/0963

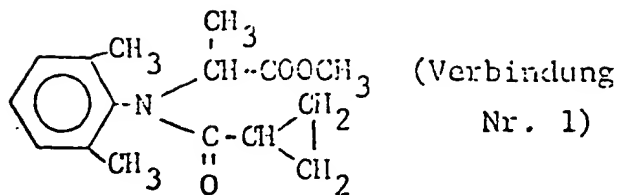
2515113

R_1	R_2	R_5	$-X-R_3$	Physikalische Konstante
J	H	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$	Sdp. 105°/0.15Torr
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$	H	H	" "	Sdp. 132°/0.5Torr
CH_3	H	4- $\text{CH}_3\text{O}-$	" "	Sdp. 131°/0.5Torr
CH_3	H	4sec.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$	" "	Sdp. 138°/0.15Torr
Cl	H	5-Cl	" "	Smp. 51,5-54°
CH_3	C_2H_5	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH}_2$	Sdp. 155-157°/0.1Torr
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH}_2$	Smp. 71-73°
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2 - \text{CONH}_2$	Smp. 103-106°
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$	Sdp. 100-103°/0.04Torr
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2 - \text{CON}(\text{CH}_3)_2$	wachsartig
CH_3	CH_3	H	$-\text{CH}_2 - \text{CONH}_2$	Smp. 89-91°
CH_3	CH_3	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH}_2$	Smp. 102-103°
CH_3	CH_3	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONHCH}_3$	Smp. 75-76°
CH_3	CH_3	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CON}(\text{CH}_3)_2$	Sdp. 104-108°/0.02Torr
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2 - \text{CONHCH}_3$	Smp. 59-61,5°
C_2H_5	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2 - \text{CONHC}_2\text{H}_5$	Smp. 79-80°
CH_3	CH_3	H	$-\text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$	Sdp. 155-160°/20Torr
CH_3	Cl	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOC}_2\text{H}_5$	Sdp. 110-120°/0.3Torr
CH_3	C_2H_5	H	$-\text{CH}_2 - \text{COOCH}_3$	Sdp. 168-171°/30Torr
CH_3	Cl	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONHCH}_3$	Smp. 51-53°

509843/0963

Beispiel 2

Herstellung von

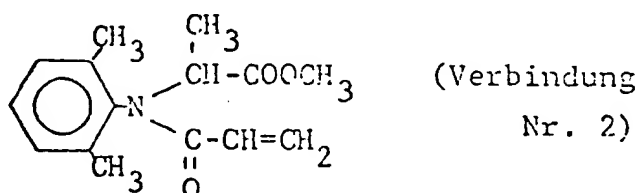


N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropylcarbonyl-
-2,6-dimethylanilin

51,8 g α -(2,6-Dimethylanilino)-propionsäuremethylester in 200 ml abs. Toluol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 31,3 g Cyclopropancarbonsäurechlorid in 50 ml abs. Toluol versetzt. Nach Zugabe von 2 ml Dimethylformamid wurde zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann das Lösungsmittel und der Cyclopropancarbonsäurechlorid-Ueberschuss im Vakuum abdestilliert. Durch Anreiben mit etwas Petroläther wurde das zurückgebliebene Öl zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren in Toluol-Petroläther schmolz die Verbindung Nr. 1 bei 84-87°.

Beispiel 3

Herstellung von



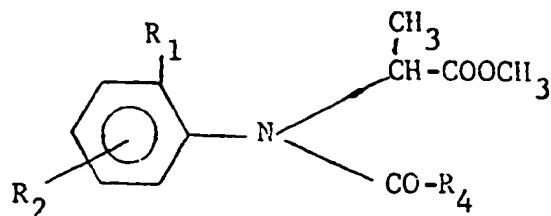
N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-vinylcarbonyl-2,6-di-
methylanilin

Zu 166 g α -(2,6-Dimethylanilino)-propionsäuremethylester und 70,4 g Pyridin in 600 ml abs. Toluol wurden unter gutem Rühren bei 20° 80,6 g Acrylsäurechlorid in 150 ml abs. Toluol zugetropft. Nach 20stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde vom ausgeschiedenen Pyridinhydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und dann das übriggebliebene Öl im Vakuum rektifiziert; Sdp. 130-135°/0,01 Torr (Verb.Nr. 2).

509843/0963

Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden
werd. folgende Verbindungen der Formel Ib hergestellt:

(R₁ = 2-Stellung)



(Ib)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
1	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 84-87°
2	CH ₃	6-CH ₃	-CH=CH ₂	Smp. 130-135°/0.01Torr
3	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Sdp. 140°/0.01 Torr
4	CH ₃	4-Cl	-C(CH ₃) ₃	
5	CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₃	Smp. 64-67°
6	CH ₃	H	-C ₆ H ₁₃ (n)	
7	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ SCN	Smp. 101-103°
8	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-C(CH ₃) ₃	
9	Cl	5-Cl	-CH ₂ -CN	
10	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	Sdp. 108-110°/0,03Torr
11	CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	Smp. 78-80°
12	CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 49-51°
13	CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 122-123°
14	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 93-95°
15	CH ₃	6-CH ₃	-C ₆ H ₁₃ (n)	Sdp. 140-142°/0,05Torr
16	CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉ (iso)	Sdp. 138-140°/0,03 Torr.
17	CH ₃	6-CH ₃	-C ₅ H ₁₁ (n)	Sdp. 140°/0.25 Torr
18	CH ₃	3-CH ₃	-C ₃ H ₇ (iso)	Sdp. 133°/0.4 Torr
19	CH ₃	3-CH ₃	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Sdp. 136-142°/0,03Torr




509843/0963

2515113

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
20	CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Smp. 71-72°
21	CH ₃	6-Cl	-CH ₃	Sdp. 123°/0.07 Torr
22	CH ₃	6-Cl	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 170°/0.04 Torr
23	CH ₃	6-Cl	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Smp. 70-71°
24	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Sdp. 135-136°/0.1Torr
25	CH ₃	6-Cl	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 90-93°
26	CH ₃	4-CH ₃ -O-	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 96-98°
27	isoC ₃ H ₇	H	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 62-64°
28	isoC ₃ H ₇	H	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Smp. 74-76°
29	nC ₄ H ₉ -O-	H	-C ₃ H ₇ (iso)	Sdp. 152°/0.05 Torr
30	nC ₄ H ₉ -O-	H	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Sdp. 145°/0.05 Torr
31	isoC ₃ H ₇	6-isoCH ₃	-C ₃ H ₇ (iso)	Sdp. 133°/0.1 Torr
32	isoC ₃ H ₇	6-isoCH ₃	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Sdp. 147°/0.03 Torr
33	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-C ₅ H ₁₁ (n)	Sdp. 143°/0.03 Torr
34	CH ₃	4-CH ₃ -O-	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Sdp. 154°/0.6 Torr
35	F	H	-C ₃ H ₇ (iso)	Sdp. 118-122°/0.35Torr
36	F	H	-C ₄ H ₉ (iso)	Sdp. 105°/0.04 Torr
37	CH ₃	6-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 80-82°
38	CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Sup. 118°/0.07 Torr
39	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 130-132°/0.05Torr
40	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 128°/0.07 Torr
41	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 136-138°/0.04Torr


















509843/0963

2515113

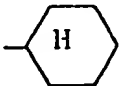
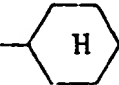
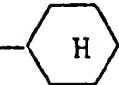
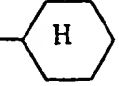
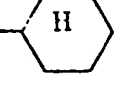
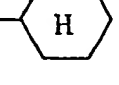


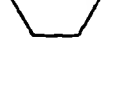
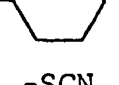
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
42	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 135°/0.07 Torr
43	CH ₃	H	-CH=CH ₂	Oel
44	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 130°/0.05 Torr
45	CH ₃ -O-	H	-CH=CH ₂	Sdp. 138-139°/0.02Torr
46	CH ₃	5-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 122-123°/0.05Torr
47	CH ₃	5-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 147°/0.09 Torr
48	CH ₃	6-Cl	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 141°/0.03 Torr
49	CH ₃	6-Cl	-CH=CH-CH ₃	Smp. 106-113°
50	CH ₃	4-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 129-131°/0.03 Torr
51	isoC ₃ H ₇	H	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 129-131°/0.03Torr
52	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	Sdp. 143-145°/0.04Torr
53	CH ₃	4-CH ₃ -O-	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 148-150°/0.1Torr
54	isoC ₃ H ₇	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 142°/0.3 Torr
55	CH ₃	3-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 147°/0.35 Torr
56	nC ₄ H ₉ -O-	H	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 160°/0.05 Torr
57	nC ₄ H ₉ -O-	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 157°/0.05 Torr
58	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 140°/0.1 Torr
59	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 170°/0.1 Torr
60	F	H	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 125°/0.3 Torr
61	F	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 126-131°/0.35Torr
62	Cl	H	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 118-122°/0.05Torr
63	Br	H	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 140°/0.04 Torr
64	Br	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 138°/0.04 Torr
65	Cl	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 132°/0.01 Torr
66	CH ₃	6-Cl		Sdp. 140-142°/0.04Torr
67	CH ₃	4-CH ₃		Sdp. 138-140°/0.05Torr
68	CH ₃	5-CH ₃		Sdp. 137-138°/0.07Torr

509843/0963

2515113

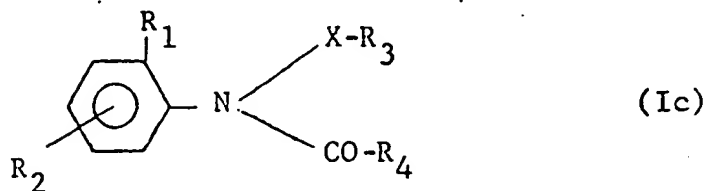
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
69	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅		Smp. 43-45°
70	CH ₃	6-C ₂ H ₅		Smp. 71-76°
71	CH ₃	4-CH ₃ -O-		Smp. 82-83°
72	CH ₃	3-CH ₃		Sdp. 142°/0.03 Torr
73	CH ₃	4-sec - C ₄ H ₉ -O-		Sdp. 156°/0.04 Torr
74	tert. C ₄ H ₉	H		Sdp. 150-152°/0.1 Torr
75	nC ₄ H ₉ -O-	H		Sdp. 149-151°/0.04 Torr
76	isoC ₃ H ₇	H		Sdp. 135°/0.03 Torr
77	isoC ₃ H ₇	6-iso-CH ₃		Sdp. 138°/0.03 Torr
78	F	H		Sdp. 125°/0.03 Torr
79	Cl	H		Sdp. 140°/0.06 Torr
80	J	H		Sdp. 143°/0.15 Torr
81	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 92-96°
82	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 116-121°
83	CH ₃	6-Cl		Smp. 105-108°
84	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 138-140°
85	CH ₃	6-Cl		Smp. 129-130,5°

509843/0963

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Physikalische Konstante
86	CH ₃	6-C ₂ H ₅		Smp. 125-127°
87	nC ₄ H ₉ -O-	H		Smp. 73-74,5°
88	CH ₃	3-CH ₃		Smp. 51-54°
89	isoC ₃ H ₇	H		Sdp. 145°/0.04 Torr
90	tert.C ₄ H ₉	H		Sdp. 152-155°/0.06Torr
91	CH ₃	4-CH ₃		Smp. 69-72°
92	CH ₃	4-CH ₃ -O-		wachsartig
93	F	H		Sdp. 132°/0.05 Torr
94	Br	H		Sdp. 135-145°/0.05Torr
95	Cl	H		Smp. 102-104°
96	CH ₃	4-CH ₃	-CH ₂ -SCN	Smp. 68-72°
97	CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ SCN	Smp. 86-88°




509843/0963

Nach Art der Beispiele 1-3 oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden auch folgende Verbindungen der Formel Ic hergestellt:
(R₁=2-Stellung)



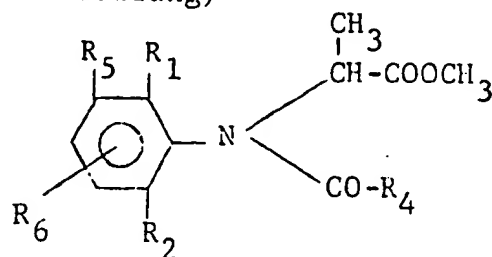
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
98	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CONH ₂ CH ₃		Smp. 142,5-144°
99	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CONH ₂ CH ₃	-C(CH ₃) ₃	Smp. 175-177°
100	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONH ₂		Smp. 140,5-143°
101	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CON(CH ₃) ₂ CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 115-120° / 0,08 Torr
102	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CONHCH ₃ CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 114-115°
103	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CONHCH ₃ CH ₃		Smp. 131-134°
104	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CONH ₂ CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 149-150°
105	CH ₃	6-Cl	-CH-COOC ₂ H ₅ CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Sdp. 146-150°
106	CH ₃	6-Cl	-CH-COOC ₂ H ₅ CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 88-92°
107	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 55-57°
108	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	-C(CH ₃) ₃	Smp. 72,5-73°
109	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH-CONH ₂ CH ₃	-CH ₃	Smp. 141-142°
110	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONHCH ₃	-CH ₃	Smp. 123-124°

509843/0963

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikalische Konstante
111	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONHCH ₃	-C(CH ₃) ₃	Smp. 183-184°
112	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CON(CH ₃) ₂		Smp. 71-74°
113	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CON(CH ₃) ₂		n _D ²⁰ 1.6859
114	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CON(CH ₃) ₂	-CH ₃	Smp. 137-139°
115	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CCOCH ₃		Sdp. 132-134° 0,03Torr
116	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CCOCH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 167-170° 0.4 Torr
117	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	-CH ₃	Sdp. 170°/0.5 Torr
118	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CONHCH ₃	-CH ₃	Smp. 129-130°
119	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CONHCH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 63-65°
120	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONH ₂	-CH ₃	Smp. 138°
121	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -COOCH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Sdp. 130°/0.01 Torr
122	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CONHCH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Smp. 80-86°
123	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONHCH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 107-109°
124	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONH ₂	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 103°
125	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONHC ₂ H ₅	-CH ₃	Smp. 73-74°
126	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONHC ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (iso)	Sdp. 152°/ 0.01Torr





509843/0963

Nach Art der Beispiele 1-3 oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden auch folgende Verbindungen der Formel Id hergestellt: ($R_1=2$ -Stellung)



Verb. Nr.	R_1	R_2	R_5	R_6	R_4	Physikalische Konstante
127	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 65-66,5°
128	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 150-152° / 0,06 Torr
129	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 143-145° / 0,03 Torr
130	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 138-140° / 0,1 Torr
131	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 130-132° / 0,04 Torr
132	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		Sdp. 130-132° / 0,04 Torr
133	CH ₃	CH ₃	Br	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 155-160°
134	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	
135	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
136	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
137	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
138	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 174-177° / 0,04 Torr
139	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 184-189° / 0,03 Torr
140	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃		
141	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 128-129° / 0,03 Torr
142	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 138-140° / 0,1 Torr
143	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃		Smp. 88,5-89,5°

509843/0963

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₅	R ₆	R ₄	Physikalische Daten
144	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 147-149° / 0,03 Torr
145	CH ₃	Cl	H	4-Cl		Sdp. 162-165° / 0,02 Torr
146	CH ₃	CH ₃	H	4-Br		Smp. 122-123,5°
147	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 152-154° / 0,04 Torr
148	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	
149	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	
150	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl		Sdp. 172-174° / 0,02 Torr
151	CH ₃	CH ₃	H	4-Br	-CH=CH-CH ₃	Smp. 110-112°
152	CH ₃	CH ₃	H	4-Br	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 102-105°
153	CH ₃	Cl	H	4-Cl	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 189-193° / 0,02 Torr
154	CH ₃	Cl	H	4-Br		
155	CH ₃	Cl	H	4-Br	-C ₃ H ₇ (n)	Sdp. 187-190° / 0,03 Torr
156	CH ₃	Cl	H	4-Cl	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 187-190° / 0,01 Torr
157	CH ₃	Cl	H	4-Br	-CH=CH-CH ₃	Sdp. 193-195° / 0,02 Torr

509843/0963

Die Verbindungen der Formel I können zur Verbreiterung ihres Wirkungsspektrums mit anderen geeigneten Pestiziden oder den Pflanzenwuchs fördernden Wirkstoffen eingesetzt werden.

Als Mischkomponenten, die je nach Einsatzgebiet in Frage kommen, seien folgende bekannte Mikrobizide genannt, wobei teilweise synergistisch gesteigerte Wirkungen erzielt werden:

Elementarer Schwefel
Ammoniumpolysulfid
Natriumpolysulfid
Bariumpolysulfid
Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat
Calciumhypochlorit
Borsäure
Natriumtetraborat-dekahydrat (BORAX)
Zinkchlorid
Magnesiumborat
Nickelsulfat
Kaliumchromat
Bleiarsenat
Cadmiumchlorid
Cadmiumcarbonat
Kupfer(I)oxyd (KUPFEROXID)
Bordeaux-Brühe
Kupfer(II)sulfat-pentahydrat (KUPFERSULFAT)
Basisches Kupfer(II)chlorid (KUPFEROXICHLORID)
Kupfer(II)phosphat
Tribasisches Kupfer(II)sulfat (DREIBASISCHES KUPFERSULFAT)
Basisches Kupfer(II)carbonat (KUPFERCARBONAT)
Kupfer(II)-dihydrazin-sulfat
Kupferaminkomplexe
Kupfer(II)sulfat-Ammoniumcarbonat-Mischung
Kupfer(II)chlorid-basisches Kupfer(II)sulfat-Mischung
Basisches Kupfer(II)carbonat-Zinksalz-Mischung
Kupfer(II)-Zink-chromat-Komplex (KUPFER ZINK CHROMAT)
Kupfer(II)-Zink-cadmium-calcium-chromat-Komplex
Kupfer(II)Salz der Gelsäure (KUPFEROLEAT)
Kupfer(II)salze von Fettsäuren
Kupfer(II)salz der Naphthensäure
Kupfer(II)salz des 8-Hydroxychinolins
Kupfer(II)salz des 1,2-Naphthochinonoxims-(2)
Kupfer(II)salz des 3-Phenylsalicylats
Bis-(tri-n-butylzinn)oxid
Triphenylzinhydroxyd (MENTINHYDROXYD)
Triphenylzinnacetat (FENTINACETAT)
Bis-(tributylzinn)succinat
Quecksilber(I)chlorid (KALOMEL)
Quecksilber(I)chlorid
Quecksilber (II)oxyd
Quecksilber-Zink-chromat-Komplex
Quecksilber(II)lactat
Aethylquecksilberchlorid
2-Hydroxyäthylquecksilberacetat
Aethylquecksilberisothiocyanat
3-Aethoxypropylquecksilberbromid
Chloräthoxypropylquecksilberacetat
Methoxyäthylquecksilberchlorid
2-Methoxyäthylquecksilbersilikat
Bis-(äthylquecksilber)sulfat
Bis-(äthylquecksilber)ammoniumacetat
Aethylquecksilberacetat
2-Methoxyäthylquecksilberacetat
Aethylquecksilberphosphat
Isopropyläthylquecksilberacetat

509843/0963

Methylquecksilbercyanid
 Methylquecksilberbenzoat
 N-Cyano-N'-(methylquecksilber)guanidin
 Methylquecksilberpentachlorphenolat
 Aethylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmercaptid
 Methylquecksilber-8-hydroxychinolat (Ortho LI)
 N-(Methylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
 N-(Aethylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
 Natriumsalz des Aethylquecksilberthiosalicylats
 N-(Aethylquecksilber)-p-toluolsulfonsäureanilid
 Phenylquecksilberacetat (PAM)
 Phenylquecksilberpropionat
 Phenylquecksilbertriäthanolammoniumlactat (PAS)
 Phenylquecksilberharnstoff
 N-(Phenylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
 Phenylquecksilberdimethyldithiocarbamat
 Phenylquecksilberformamid
 Phenylquecksilberchlorid
 Phenylquecksilberacetat
 Phenylquecksilbertennoat
 Phenylquecksilberborat
 Phenylquecksilberhydroxyd
 Phenylquecksilberjodid
 Basisches Phenylquecksilbernitrat
 Phenylquecksilbermonoäthanolaminlactat
 Phenylquecksilbersalicylat
 Hydroxyquecksilberchlorphenol
 Hydroxyquecksilbertrichlorphenol
 Hydroxyquecksilbernitrophenol
 N-Phenylquecksilberäthylendiamin
 Phenylquecksilbermonoäthanolammoniumacetat
 Pyridylquecksilberacetat
 Diphenylquecksilber-2-hydroxychinolat
 Quecksilber(II)-Komplex mit organische Phosphaten
 Mischung von Methylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmercaptid und Methylquecksilberacetat
 Mischung von Aethylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmercaptid und Aethylquecksilberacetat
 Mischung von Hydroxyquecksilberchlorphenol und Hydroxyquecksilbernitrophenol
 Quecksilber-Cadmium-organischer Komplex

 Cadalumsuccinat
 Cadmium-di-n-propyl-xanthogenat
 Cadmium-8-hydroxychinolat
 Phenylaminocadmiumacetat
 Phenylaminocadmiumdi-lactat
 Methylarsinsulfid
 Zinkoktat
 Zinkoleat
 Formalin
 Paraformaldehyd
 Acrolein
 Methylbromid
 Methylisothiocyanat
 Tetra jodäthylen
 1,3-Dichlorpropen und verwandte chlorierte C₃-Kohlenwasserstoffe
 1-Chlor-3-brompropen(i)

509843/0963

trans-1,4-Dibrombuten(2)
 1,3-Dichlorpropen(1)
 1-Chlor-2-nitro-propan
 2-Chlor-1-nitropropan
 Trichlornitromethan
 Dichlortetrafluoracetan
 Natriumsalz der Propionsäure
 Calciumsalz der Propionsäure
 Chlorfurnarsäure-bis-2-chloräthylester
 Sorbinsäure und deren Kaliumsalz
 2-Propen-1,1-diolacetat
 2-Aminobutan
 Dodecylguanidinacetat (dodine)
 Dodecylguanidinphthalat
 α-Chloracetyl-1,3-aminopropionitril
 α-Bromacetylvalinamid
 1,2-Dichlor-1-(ethylsulfonyl)-äthylen
 1,2-Dichlor-1-(butylsulfonyl)-äthylen
 trans-1,2-Bis-(n-propylsulfonyl)-äthylen

 p-Dichlortenzol
 Hexachlortenzol (HCB)
 1,2,4,5-Tetrachlor-4-nitrobenzol (TECHAZEN)
 Pentachlornitrobenzol (CINIZEN)
 1,3,4-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol
 Isomerenmischung von 1,3,4-Trichlor-2,6-dinitrobenzol und 1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol
 2,4,5,6-Tetrachlorisophtalsäurenitril
 2,4-Dinitrophenyl-thiocyanat
 Diphenyl
 O-Nitrodiphenyl
 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin
 Acenaphthen
 2,4,6-Trichlorphenol
 2,4,5-Trichlorphenol
 2,4,5-Trichlorphenylacetat
 2,4,5-Trichlorphenyl-chloracetat
 Trichlorphenol, Zinksalz
 m-Kresylacetat
 2,3,4,6-Tetrachlorphenol
 Pentachlorphenol (PCP)
 O-Dihydroxybenzol
 2,4-Dioxy-n-hexylbenzol
 2-Phenylphenol
 3,5-Dibromsalicylaldehyd
 2-Benzyl-4-chlorphenol
 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenylmethan (DICHLOPHEN)
 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachlor-diphenylmethan
 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenylsulfid
 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid
 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid-di-Natriumsalz
 4-Chlor-O-phenylphenol
 1,4-Dichlor-2,5-diethoxybenzol (CHLORNEB)
 Salicylanilid
 Methylsalicylat
 Mit Chlor oder Brom halogeniertes Trifluoräthylsalicylanilid

Bromiertes Salicylanilid

(3,5-Dimethyl-4-chlorphenoxy)-Äthanol
2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenyl-2-methylcrotonat (BIMAPACRYL)
2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenylisopropylcarbonat (DINOBUTON)
2-(1-Methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylcrotonat (DINOCAP)
Methyl-2,6-dinitro-4-(1-Äthyl-hexyl)phenylcarbonat + Methyl-2,6-dinitro-4-(1-propyl-pentyl)phenylcarbonat (DINOCION)
4-Konyl-2,6-dinitro-phenylätyrat
S-Methyl-2-(1-methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylthiocarbonat

2,6-Dichlor-4-nitroanilin (DICHLOGRAN)

2-Cyanoäthyl-N-phenylcarbamat

Propenyl-N-phenylcarbamat

α-(2-Bromacetoxy)-acetanilid

2,3,5,6-Tetrachlor-benzochinon(1,4) (CHLORANIL)

2,3-Dichlor-naphthochinon(1,4) (DICHLON)

2-Amino-3-chlor-naphthochinon(1,4)

2-Chlor-3-acetamino-naphthochinon(1,4)

4-Methyl-2,3,5,10-tetrahydro-3,5,10-trioxo-4H-1-naphtho (1,3,-b)-1,4-triazin

2,3,6,7-Tetrachloro-4a,6a-epoxy-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-1,4-cethanonaphthalin-5,8-dion

Chinonoximbenzoylhydrazon (SEMQUINOX)

N-(Trichloromethylthio)phthalimid (FOLPET)

N-(Trichloromethylthio)cyclohex-4-en-1,2-dicarboximid (CAPTAN)

N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)cyclohex-4-en-1,2-dicarboximid (CAPTAFL)

N-Methansulfonyl-N-trichloromethylthio-p-chloranilin

N'-Dichlorfluormethylthio-N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamid (DICHLOFLUAMID)

S-(2-Pyridyl-1-oxyl)-S'-trichloromethyl-disulfid; Hydrochlorid

0,0,0-Trimethylthiophosphat

0,0-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat

5-Amino-bis-(dimethylanido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-triazol (TRIAMPHOS)

5-Methylanido-bis-(dimethylanido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-triazol

0,0-Diäthyl-0-2-pyrazinyl-phosphorithioat

0-Methyl-S,S-diphenyl-dithiophosphat

0-Methyl-S-benzyl-phenyldithiophosphonat

0,0-Diäthyl-S-benzyl-thiophosphat

Zinksalz der Dithiocarbaminsäure

Natrium-N-methyl-dithiocarbamat (METHAM)

Natrium-N-methoxyäthyl-dithiocarbamat

Natrium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (DDC)

Ammonium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat

Zink-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (ZIRAM)

Eisen-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (FERSA)

Kupfer-N,N-dimethyl-dithiocarbamat

Dinatrium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (NABAM)

Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (ZINEB)

Eisen-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Mangan(II)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (MANEB)

Calcium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Ammonium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Zink-propylen-1,2-bis-dithiocarbamat (MEZINEB) (PROPINEB)

Bis (dimethylthiocarbonyl)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Komplex bestehend aus (MANEB) und Zinksalz (MANCOZEB)

Tetraäthylthiuran monosulfid

Bis-(N,N-dimethyldithiocarbonylmerkapto)-methylarsin

Tetramethylthiurandisulfid (THIRAM)

509843/0963

Dipyrrolidylthiurandisulfid
 N,N'-Bis-(dimethylanino)thiurandisulfid
 Polyäthylenthieurandisulfid
 Komplex bestehend aus (ZINC) und polyäthylenthieurandisulfid (METIRAM)
 Bis-(3,4-dichlor-2(5)-furanoyl)äther (mucochloric anhydric)
 2-Methoxy-methyl-5-nitro-furan
 5-Nitro-furfuraldoxin-(2)
 5-Nitro-furfuryl-anidoxin-(2)
 1-Oxy-3-acetyl-6-methyl-cyclohexen-(5)dien-(2,4) (dehydroacetic acid)
 3-[-(3,5-Dimethyl-2-oxy-cyclohexyl)-2-hydroxyäthyl]-glutarimid (cyclohexalide)
 Phthalimid
 Pyridin-2-thiol-1-oxd-bzw. 1-Hydroxypyridin-2-thion
 Zinksalz des Pyridin-2-thiol-1-oxys
 Mangan(II)salz des Pyridin-2-thiol-1-oxys
 S-1(1-Oxid-2-pyridyl)isothiuroniumchlorid
 α,α-bis(4-Chlorphenyl)-3-pyridinethanol (PARINOL)
 8-Hydroxychinolin (8-HYDROXYCHINOL)
 8-Hydroxychinolin-sulfat (CHINOSUL)
 Benzoyl-8-Hydroxychinolin-salicylat
 3-(2-Methylpiperidino)propyl-3,4-dichlorbenzoat
 6-Aethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (ETHOXYQUIN)
 N-Lauryl-isochinolin-1-uronid
 9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridiniumchlorid
 9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridinium-p-toluolsulfonat
 2-n-Heptadecylimidazol-1-ylacetat (OLYDIN)
 1-Hydroxyäthyl-2-heptadecylimidazolidin
 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 1-p-Chlorphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 1-p-Sulfarylphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 N-(1-Phenyl-2-nitropropyl)piperazin
 2-Dimethylanino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy-pyrimidin
 N-Dodecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
 N-Dodecyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
 2-n-Heptadecyltetrahydropyrimidin
 1-(4-Amino-4-propyl-5-pyrimidinyl-methyl)-2-methylpyridiniumchloridhydroxychlorid
 2-(2'-Furyl)-benzimidazol (FURIDAZOL)
 3-Dodecyl-1-methyl-2-phenylbenzimidazolium-ferricyanid
 Methyl-N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamat (BENOMYL)
 2-(0-Chloranilino)-4,6-dichlor-syn.-triazin
 2-Aethylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy pyrimidin
 5-Chlor-4-phenyl-1,2-dithiol-3-on
 2,3-Dicyano-1,4-dithia-anthrachinon (DITHIAKON)
 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol
 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon (DRAZOLON)
 Thiazolidinen-4-thion-(2) (RHODANIN)
 3-(p-Chlorphenyl)-5-methylrhodanin
 3,5-Di-äthyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (DAZOMET)
 3,3'-Äthyl-bis-(tetrahydro-4,6-dimethyl)-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion (MILNEB)
 3-Benzylidenamino-4-phenylthiazolin-2-thion
 6-Chlor-erzthiazol-2-thiol, Zinksalz
 6-β-Diäthylamino-äthoxy-2-dimethylanino-benzthiazol dihydrochlorid
 Monoäthanolammonium-benzthiazol-2-thiol
 Laurylpyridinium-5-chlor-2-mercaptol-erzthiazol

509843 / 0963

Zink- und Natriumsalze des 2-Merkapto-5-benzthiazols und Dimethylthiocarbamat

6-(β -Diäthylaminoäthoxy)-2-dimethylaminobenzthiazol-dihydrochlorid

3-Trichloroethylthiobenzthiazolon

3-Trichloroethylthiobenzoxazolon

3-(Trichloromethyl)-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol

6-Methyl-2-oxo-1,3-dithio[4,5-b]-chinoxalin (QUINOMETHIONAT)

2-Thio-1,3-dithio[4,5-b]-chinoxalin (THIOQUINOX)

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin

3,3,4,4-Tetrachlorotetrahydrothiophen-1,1-dioxyd

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin-4,4-dioxyd

Äthyl-trimethylammoniumbromid

n-Alkyl(C₁₂, C₁₄, C₁₆) di-äthylbenzylammoniumchlorid

Alkenyl-dimethyläthylammoniumbromid

Dialkyldimethylammoniumbromid

Alkyldi-äthylbenzylammoniumchlorid

Alkyl C₉-C₁₅ tolyl-äthyl-trimethylammoniumchlorid

Di-isobutylkresoxyäthoxyäthyl-di-äthylbenzylammoniumchlorid

p-Di-isobutylphenoxyäthoxyäthyl-di-äthylbenzylammoniumchlorid

Benzoyl-trimethylammoniumbromid

Gliotoxin

2,4-Diguanidino-3,5,6-trihydroxycyclohexyl 5-deoxy-2-O-(2-deoxy-2-methylamino- α -L-glucopyranosyl)-3-C-fernyl- β -L-lyxopentofuranosid (STREPTOMYCIN)

7-Chlor-4,6-dimethoxycumarin-3-on-2-spiro-1'-(2'-methoxy-6'-methylcyclohex-2'-en-4'-on) (GRISEOFULVIN)

4-Dimethylamino-1,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -octahydro-3,5,6,10,12,12 α -hexahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboximid (OXYTETRACYCLIN)

7-Chlor-4-dimethylamino-1,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -octahydro-3,6,10,12,12 α -pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboximid (CHLORTETRACYCLIN)

(PIVARICIN)

(LANCOMYCIN)

(PHLEOMYCIN)

(KASUGAMYCIN)

(PHYTOACTIN)

D(-)-threo-2,2-dichlor-N-[3-hydroxy- α -(hydroxymethyl)-p-nitrophen-äthyl]acetamid (CHLORAMPHENICOL)

Blasticidin-S-benzylanino-benzolsulfonat

N-(3-nitrophenyl)itaconimid

Phenylacessigsäure

Natrium-p-dimethylamino-benzoldiazosulfonat

Acrolein-phenylhydrazon

2-Chloracetaldehyd(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon

2-Chlor-3-(tolylsulfonyl)-propionitril

1-Chlor-2-phenyl-pentan-diol(4,5)-thion(3)

p-Henylphenoxy-polyäthylenoxyäthanol-Jod-Komplex

(α -Nitromethyl)-O-chlorbenzylthioäthylamin-hydrochlorid

3-(p-t.-butyl-phenylsulfonyl)acrylonitril

Oktachlorcyclohexanon

Pentachlorbenzylalkohol

Pentachlorbenzylacetat

Pentachlorbenzaldehyd-cyanhydrin

2-Norcamphanmethanol

2,6-Bis-(di-äthylaminomethyl)-cyclohexanon

Decachloroctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]-pentalen-2-on

1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanchlorid

Kohlenteer und Mochofenteer

509843 / 0963

Mischung Nickelsulfat-Maneb
Mischung Maneb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Nickel(II)-chlorid
Mischung Zineb-Nickel(II)-sulfat
Mischung Ziram-basisches Kupfersulfat
Mischung Ziram-Zink-merkaptobenzthiazol
Mischung Thiram-Cadmiumchloridhydrat
Mischung Thiram-Hydroxyquecksilberchlorphenol
Mischung Thiram-Phenylquecksilberacetat
Mischung Polyäthylen-bis-thiuransulfid-Kupferoxychlorid
Mischung Methylarsin-bis-(dimethyldithiocarbanat)-ziram-thiram
Mischung Folpet-Phenylquecksilberacetat
Mischung Dodine-Fercan-Schwefel
Mischung Dithianon-Kupferoxychlorid
Mischung Dichlone-Fercan-Schwefel
Mischung Dinocap-dinitrooctylphenol
Mischung Captan-quintozene-tribasisches Kupfersulfat
Mischung Cadmiumpropionat-Phenylquecksilberpropionat
Formaldehyd-Harnstoff-Mischung
Mischung Phenylammoniumcadmiundilactat-Phenylquecksilberformamid
Mischung basisches Kupfersulfat-Zinksalze

509843/0963

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen verwendet werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Der Gehalt an Wirkstoff in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 90 %.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichtsprozentangaben in Klammern vorteilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

Feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel und Streumittel (bis zu 10 %), Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate (1 bis 80 %);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:

Spritzpulver (wetable powders) und Pasten (25-90 % in der Handelspackung, 0,01 bis 15 % in gebrauchsfertiger Lösung);
Emulsions- und Lösungskonzentrate (10 bis 50 %; 0,01 bis 15 % in gebrauchsfertiger Lösung);

b) Lösungen (0,1 bis 20 %);

Die Wirkstoffe der Formel I vorliegender Erfindung können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

509843/0963

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff
95 Teile Talkum;
- b) 2 Teile Wirkstoff
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum;

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verstaubt werden.

Granulat: Zur Herstellung eines 5 %igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff
- 0,25 Teile Epichlorhydrin,
- 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
- 3,50 Teile Polyäthylenglykol
- 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 - 0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat wird vorteilhaft zur Bekämpfung von Bodenpilzen verwendet.

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 70 %igen b) 40 %igen c) und d) 25 %igen e) 10 %igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile Wirkstoff
- 5 Teile Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
- 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,

509843/0963

- 10 Teile Kaolin,
- 12 Teile Champagne-Kreide;

- b) 40 Teile Wirkstoff
 - 5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
 - 1 Teil Dibutylnaphtalinsulfonsäure-Natriumsalz,
 - 54 Teile Kieselsäure;

- c) 25 Teile Wirkstoff
 - 4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
 - 1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 - 1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
 - 19,5 Teile Kieselsäure,
 - 19,5 Teile Champagne-Kreide,
 - 28,1 Teile Kaolin;

- d) 25 Teile Wirkstoff
 - 2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-äthanol,
 - 1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 - 8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
 - 16,5 Teile Kieselgur,
 - 46 Teile Kaolin;

- e) 10 Teile Wirkstoff
 - 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
 - 5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
 - 82 Teile Kaolin;

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenderden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

509843/0963

Emulgierbare Konzentrate: Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

25	Teile Wirkstoff
2,5	Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
10	Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
5	Teile Dimethylformamid,
57,5	Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.

Beispiel 4

Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Solanum lycopersicum (=Tomaten).

Ia) Residual-präventive Wirkung

Solanum lycopersicum- Pflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach 3-wöchiger Anzucht nach dem Besprühen mit einer 0,05 % Aktivsubstanz enthaltenden Brühe (hergestellt aus der zu einem Spritzpulver aufgearbeiteten Wirksubstanz) und deren Antrocknen mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans infiziert. Sie bleiben dann während 6 Tagen in einer Klimakammer bei 18 bis 20° und hoher Luftfeuchtigkeit, die mittels eines künstlichen Sprühnebels erzeugt wird. Nach dieser Zeit zeigen sich typische Blattflecken. Ihre Anzahl und Grösse sind der Bewertungsmaßstab für die geprüfte Substanz.

Ib) Kurative Wirkung

Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer Zoosporensuspension des Pilzes besprüht und in einer Kabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert. Unterbruch der Befeuchtung nach 24 Stunden. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden diese mit einer Brühe besprüht, die die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz in einer Konzentration von 0,05 % enthält. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen wieder in der Feuchtkabine während 4 Tagen aufgestellt. Anzahl und Grösse der nach dieser Zeit auftretenden typischen Blattflecken sind der Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

II) Präventiv-Systemische Wirkung

Die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz wird in einer Konzentration von 0,05 % (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von drei Wochen alten eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" gegeben. Nach dreitägiger Wartezeit wird die Blattunterseite der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* besprüht. Sie werden dann 5 Tage in einer Sprühkabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach dieser Zeit bilden sich typische Blattflecken, deren Anzahl und Grösse zur Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Substanzen dienen.

In diesen drei Versuchen zeigen die Verbindungen der Formel I starke blattfungizide Wirkung. Bei Applikation der Verbindungen der Untergruppe Ia mit R'=Methyl wird ein Pilzbefall von unter 20 % (Durchschnittswerte) beobachtet. Mit den Verbindungen Nr. 1, 2, 7, 12, 22, 37, 39, 49, 66, 81, 101, 102, 103, 119, 127, 130, 131, 132, 138, 139, 140, 141, 142, 144, 148 und anderen wird der Pilzbefall fast vollständig gehemmt (0-5 %).

509843/0963

Beispiel 5

Wirkung gegen *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et DeToni) auf Reben

a) Residual-präventive Wirkung

Im Gewächshaus wurden Rebenstecklinge der Sorte "Chasselas" herangezogen. Im 10-Blatt-Stadium wurden 3 Pflanzen mit einer aus der als Spritzpulver formulierten Wirksubstanz hergestellten Brühe (0,05 % Wirkstoff) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen auf der Blattunterseite mit der Sporensuspension des Pilzes gleichmässig infiziert. Die Pflanzen wurden anschliessend während 8 Tagen in einer Feuchtkammer gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich deutliche Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

b) Kurative Wirkung

Rebenstecklinge der Sorte "Chasselas" wurden im Gewächshaus herangezogen und im 10-Blatt-Stadium mit einer Sporensuspension von *Plasmopara viticola* an der Blattunterseite infiziert. Nach 24 Std. Aufenthalt in der Feuchtkabine wurden die Pflanzen mit einer 0,05igen Wirkstoffbrühe besprüht, die aus einem Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellt worden war. Anschliessend wurden die Pflanzen 7 Tage weiterhin in der Feuchtkabine gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich die Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

509843/0963

Die Verbindungen der Formel I zeigten starke blattfungizide Wirkungen in diesen beiden Versuchen. Mit den Verbindungen der Untergruppe Ia ($R' = \text{Methyl}$) wurde der Pilzbefall durchweg auf unter 20 % reduziert, teilweise, wie z.B. bei den Verbindungen Nr. 1,2,7,10,12,13,22,37,39,40,48,49,66,81,82, 150, 127,128,130, 131,132,136,142,143 und anderen trat fast kein Befall auf (0-5%).

Beispiel 6

Wirkung gegen Erysiphe graminis auf Hordeum vulgare (Gerste)

Residual-protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,05 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22° C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Ein Teil der Verbindungen der Formel I, z.B. die Verbindungen Nr. 33,34,50,56,57,58,69,73,74 und andere zeigen in diesem Test eine Reduktion des Pilzbefalls auf $< 20 \%$.

Beispiel 7

Wirkung gegen Pythium debaryanum an Beta vulgaris (Zuckerrübe)

a) Wirkung nach Bodenapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät. Gleich nach der Aussaat werden die als Spritzpulver formulierten Versuchspräparate als wässrige Suspensionen über die Erde gegossen (20 ppm Wirkstoff bezogen auf das Erdvolumen).

509843/0963

Die Töpfe werden darauf während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24° C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung der Tests wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

b) Wirkung nach Beizapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt, und mit Zuckerrübensamen besät, die mit den als Beizpulver formulierten Versuchspräparaten gebeizt worden sind (1000 ppm Wirkstoff bezogen auf das Samengewicht). Die besäten Töpfe werden während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24° C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

Nach der Behandlung mit den Wirkstoffen der Formel I liefen, sowohl unter den Testbedingungen a) wie b) mehr als 85 % der Zuckerrübenpflanzen auf und hatten ein gesundes Aussehen. Bei der unbehandelten Kontrolle liefen weniger als 20 % Pflanzen mit zum Teil kränklichem Aussehen auf.

Beispiel 8

Wuchshemmung an Gräsern

Auf einem etablierten Freiland-Rasen bestehend aus den Gräsern Lolium perenne, Poa pratensis und Festuca rubra wurden Parzellen von 3 m² Grösse zwei Tage nach dem ersten Schnitt im Frühjahr mit wässrigen Zubereitungen eines Wirkstoffs der Formel I besprüht. Die eingesetzte Wirkstoffmenge betrug umgerechnet 5 kg AS/pro Hektar. Unbehandelte Parzellen wurden als Kontrollen belassen. 6 Wochen nach der Applikation wurde die mittlere

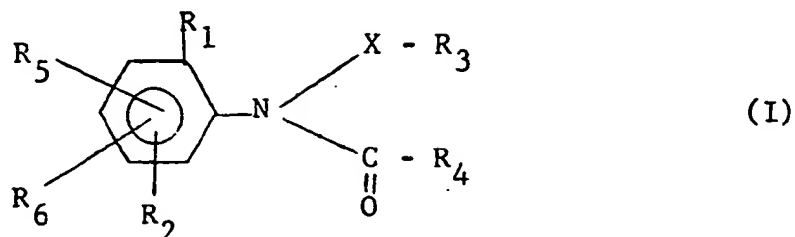
509843/0963

Wuchshöhe der Gräser in behandelten und unbehandelten Parzellen ermittelt. Die mit den Wirkstoffen behandelte Grasnarbe war gleichmässig kompakt und hatte ein gesundes Aussehen. Insbesondere Wirkstoffe der Formel I, worin $-X-R_3$ den für Formel I definierten Rest $-CO-N(R'')(R''')$ bedeutet, zeigten starke oder fast vollständige Wuchshemmung.

509843/0963

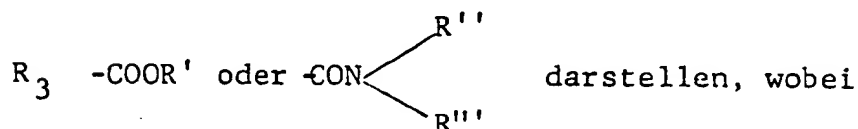
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

- R_1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,
 R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,
 R_5 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen
 R_6 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1 , R_2 , R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,
 X $-CH_2$ oder $-CH-$,
 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH- \end{array}$



R' , R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Aethyl bedeuten und

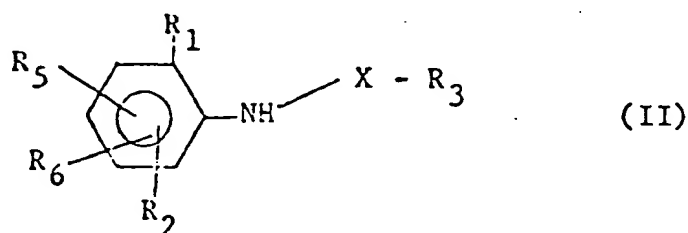
R_4 ein gegebenenfalls durch Cyano oder Rhodano substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl bedeuten.

2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, bei denen R_1 Methyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH-COOR' \end{array}$ darstellt, während R_4 , R_5 , R_6 und R' die angegebene Bedeutung haben.

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 2, bei denen R' Methyl bedeutet, R₄ für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 2-4 C - Atomen steht und R₅ und R₆ die angegebene Bedeutung haben, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₅ und R₆ im Phenylring die Zahl 4 nicht übersteigt.
4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder Halogen und die Substituenten R₅ und R₆ Wasserstoff bedeuten, während die Substituenten R₁, R₃, R₄, X, R', R'' und R''' die für Formel I gegebene Bedeutung haben.
5. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, bei denen R₄ eine Cyanomethyl- oder Rhodanomethyl-Gruppe bedeutet.
6. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, bei denen R₁ Methyl oder Aethyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, -X-R₃ die Gruppierung -CH₂-CON(R'')(R''') darstellt, während R₄, R₅, R₆, R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.
7. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-rhodanoacetyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
8. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
9. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-acryloyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
10. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
11. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-äthylanilin gemäss Anspruch 1.

509843/0963

12. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.
13. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.
14. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-butyryl-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.
15. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(3''-methyl-butyryl)-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
16. Die D-Konfigurationen der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1.
17. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I des Anspruchs 1, gekennzeichnet durch Acylierung einer Verbindung der Formel II



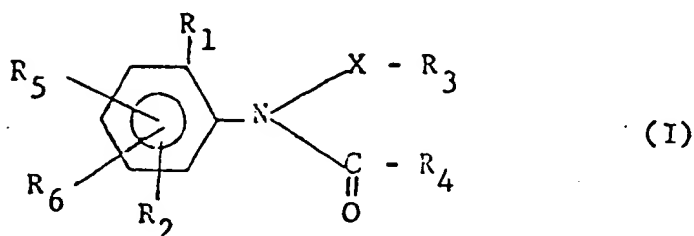
mit einer Carbonsäure der Formel III



oder ihrem Säurehalogenid, Säureanhydrid, Säureamid oder Ester.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, gekennzeichnet durch Acylierung mit dem entsprechenden Säurechlorid oder Säurebromid in einem Temperaturbereich von 0° bis 180° C.

19. Mikrobizides und das Pflanzenwachstum regulierendes Mittel
enthaltend als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I



worin

R_1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen

R_6 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1 , R_2 , R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,

X $-CH_2-$ oder $-CH-$ mit CH_3 an der freien Stelle,

R_3 $-COOR'$ oder $-CON$ mit R'' und R''' an den Seiten, darstellen, wobei

R' , R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Aethyl bedeuten und

R_4 ein gegebenenfalls durch Cyano oder Rhodano substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl oder C_3 - C_7 -Cycloalkyl bedeuten, zusammen mit geeigneten Trägerstoffen und gegebenenfalls weiteren applikationsfördernden Zusätzen.

20. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R_1 Methyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$

die Gruppierung $-CH-COOR'$ mit CH_3 an der freien Stelle darstellt, während R_4 , R_5 , R_6 und R' die angegebene Bedeutung haben.

21. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R' Methyl bedeutet, R_4 für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 2-4 C-Atomen steht und R_5 und R_6 die angegebene Bedeutung haben, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1, R_2, R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 4 nicht übersteigt.
22. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R_2 Wasserstoff, C_1-C_3 -Alkyl oder Halogen und die Substituenten R_5 und R_6 Wasserstoff bedeuten, während die Substituenten $R_1, R_3, R_4, X, R', R''$ und R''' die für Formel I gegebene Bedeutung haben.
23. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R_4 eine Cyanomethyl- oder eine Rhodanomethyl-Gruppe bedeutet.
24. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I, bei der R_1 Methyl oder Aethyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $-CH_2-CON(R')(R''')$ darstellt, während R_4, R_5, R_6, R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.
25. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I in der D-Konfiguration.
26. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-rhodanoacetyl-2,6-dimethylanilin.
27. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2,6-dimethylanilin.
28. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-acryloyl-2,6-dimethylanilin.
29. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2,6-dimethylanilin.

509843/0963

30. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-äthylanilin.
31. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-cyclopropanoyl-2-methyl-6-chloranilin.
32. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-crotonoyl-2-methyl-6-chloranilin.
33. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-butyryl-2-methyl-6-chloranilin.
34. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(3"-methyl-butyryl)-2,6-dimethylanilin.
35. Mittel gemäss Anspruch 19 enthaltend eine Verbindung der Formel I in der D-Konfiguration.
36. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Bekämpfung phytopathogener Pilze.
37. Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 6 zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

THIS PAGE BLANK (USPTO)